

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 53-056250
(43)Date of publication of application : 22.05.1978

(51)Int.CI. C08L 67/02
C08K 5/53
C08K 5/53

(21)Application number : 51-132042 (71)Applicant : TOYOBO CO LTD
SANKO KAIHATSU KAGAKU
KENKYUSHO:KK
(22)Date of filing : 02.11.1976 (72)Inventor : ENDO SEIJI
KASHIWARA TAKAO
OYOKU AKITADA
IKEGAMI ATSUSHI

(54) POLYESER COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a stabilized or flame-retarded polyester composition by incorporating a polyester with at least one specific phosphorous compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭53-56250

⑪Int. Cl.²
C 08 L 67/02
C 08 K 5/53

識別記号
CAB
CAE

⑫日本分類
25(1) D 32
25(1) A 231.6
25(1) A 261.4

厅内整理番号
7438-48
7144-48
7438-48

⑬公開 昭和53年(1978)5月22日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ポリエスチル組成物

⑮特 願 昭51-132042
⑯出 願 昭51(1976)11月2日
⑰発明者 遠藤誠司
同 柏原喬雄
同 大津市本堅田町1300番地の1
同 尾浴秋忠

大津市本堅田町1300番地の1
池上淳
大津市真野町125番地の3
東洋紡績株式会社
大阪市北区堂島浜通2丁目8番地
株式会社三光開発科学研究所
大阪市南区安堂寺橋通3丁目40番地

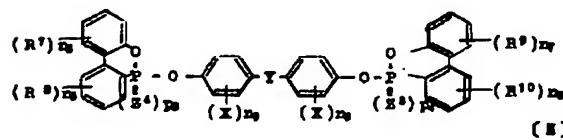
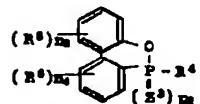
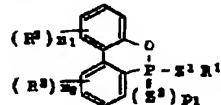
明細書

1. 発明の名称

ポリエスチル組成物

2. 特許請求の範囲

下記一般式(I)、(II)および(III)で示されるリン化合物より選ばれた1種以上のリン化合物をポリエスチルに配合してなるポリエスチル組成物。



(式中、R¹は水素原子、カルボキシル基、炭素原子数1～18の炭化水素基またはアルカリ金属原子、R²は水素原子、カルボキシル基、炭素原子数1～18の炭化水素基、R³、R⁴およびR⁵～R⁸は同じかまたは異なる基であつて、それぞれハロゲン原子、炭素原子数1～10の炭化水素基、Z¹～Z⁵は酸素原子またはイオウ原子である。またエはハロゲン原子を表わし、アはアルキリデン基、シクロアルキリデン基、アリールアルキリデン基、-O-、-SO-、-SO₂-または-O-を表わす。またn₁～n₄はそれぞれ0または1、n₅～n₈はそれぞれ0～4の整数を表わす。)

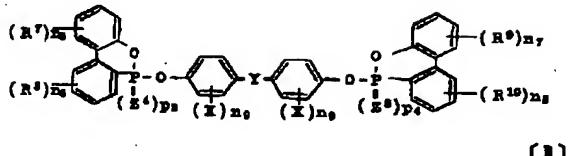
3. 発明の詳細な説明

本発明はポリエスチル組成物、より詳しくはリン化合物の添加により安定化または耐燃化されたポリエスチル組成物に関する。

ポリエチレンテレフタレートに代表される芳香族ポリエスチルは多くの優れた性質を有しているために、繊維、フィルム、その他の成形物に広く利用されている。近年これらポリエスチルにつ

BEST AVAILABLE COPY

上のリン化合物をポリエスチルに配合してなるポリエスチル組成物である。



(式中、 Z^1 は水素原子、カルボキシル基、炭素原子数1～10の炭化水素基またはアルカリ金属原子、 Z^2 は水素原子、カルボキシル基、炭素原子数1～10の炭化水素基、 R^1 、 R^2 および R^3 ～ R^{10} は同じかまたは異なる基であつて、それぞ

そ高度な特性を付与すべく種々の研究がなされている。この高度な特性の中でも特にポリエスチルの安定性を高めること、ポリエスチルに難燃性を付与することは特にポリエスチルの用途拡大のために重要である。従来これら特性向上のために種々のリン化合物が用いられてきたが、充分満足のできるものは未だ見出されていない。たとえば安定化のために更リン酸エスチル、リン酸エスチル、ホスホン酸エスチル類が用いられてきたが、耐酸化分解性や耐水分解性において未だ満足できるものはない。一方、難燃化を目的としても同様に種々のリン化合物を用いることが提案されているが、ポリマーとの相溶性、耐久性、成形時の操作性などで改良の余地が多く残されているのが現状である。

本発明者は安定化剤および難燃化剤としてのリン化合物について総合的に研究した結果、本発明のリン化合物を見出すに至つた。

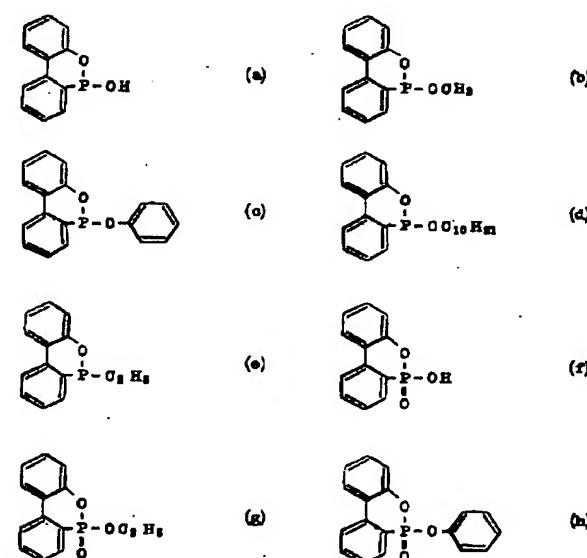
すなわち、本発明は下記一般式(I)、(II)および(III)で示されるリン化合物より選ばれた1種以

れハロゲン原子、炭素原子数1～10の炭化水素基、 Z^1 ～ Z^5 は酸素原子またはイオウ原子である。また Z はハロゲン原子を表わし、 α はアルキリデン基、シクロアルキリデン基、アリールアルキリデン基、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ または $-O-$ を表わす。また p_1 ～ p_4 はそれぞれ0または1、 n_1 ～ n_4 はそれぞれ0～4の整数を表わす。)

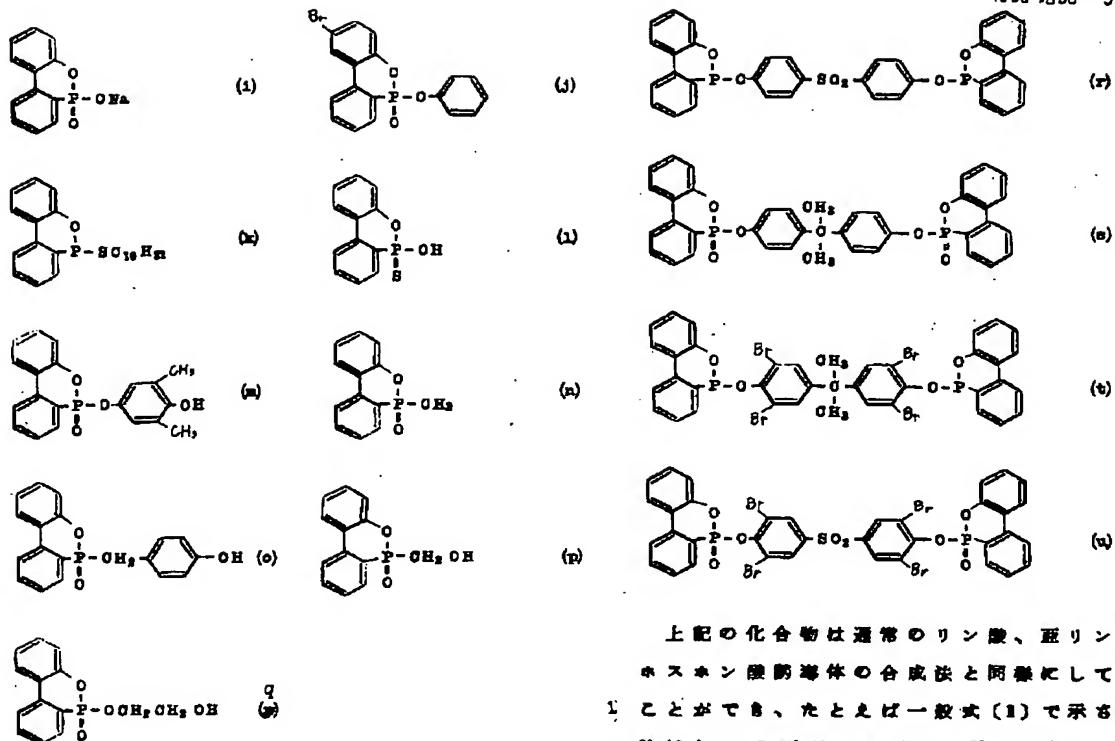
前記一般式(I)、(II)および(III)で示されるリン化合物において、式中 R^1 として具体的には、水素原子、カルボキシル基、炭素原子数1～10のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基およびリチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属原子など、 R^2 、 R^3 および R^4 としては塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基などが好ましいものとして挙げられる。また R^5 として好ましいものは水素原子、カルボキシル基、炭素原子数1～10のアルキル基、シクロア

ルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基などが挙げられる。

前記一般式(I)、(II)および(III)で示されるリン化合物の具体的な例としては次に示すものが挙げられる。

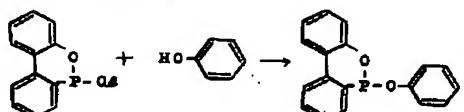


BEST AVAILABLE COPY



上記の化合物は通常のリン酸、亜リン酸またはホスホン酸誘導体の合成法と同様にして合成することができる。たとえば一般式 (1) で示される化合物において R⁴ がハロゲン原子で置換された化合物

と、水酸基を有する化合物との脱ハロゲン化水素反応によつて合成することができる。具体的に示すと、(a) で示されるリン化合物は、以下の反応で得ることができ、



必要に応じてベンゼン、トルエン、ジオキサン、エチルエーテル、イソプロピルエーテルなどの溶媒の存在下で、またトリエチルアミン、ピリジンなどのアミンの存在下で行うことができる。他のリン化合物も同様にして常法に従つて合成できる。本発明において一般式 (1)、(2) および (3) で示されるリン化合物はポリマー中にリン原子として 1.0 ~ 20000 ppm になるよう使用するのが好ましい。すなわち安定剤として使用する場合には通常 1.0 ~ 500 ppm、一方難燃剤として使用する場合には 500 ~ 20000 ppm の範囲である。

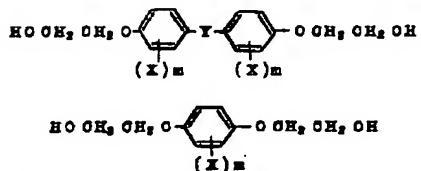
本発明においてポリエスチル組成物を得る際に

上記リン化合物をポリエスチル系に添加する方法については特に固定されない。たとえばポリエスチル製造時の初期段階 (エスチル交換反応、エスチル反応の前後)、重合段階の途中、終了時または成形時に添加することができる。すなわち本発明で用いるリン化合物がポリエスチル形成成分と共に混合していくてもよく、あるいはポリエスチル主鎖中に早く単に共存していくてもよい。

本発明において対象となるポリエスチルに用いられるジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、8,8'-ナフタレンジカルボン酸、1,8'-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、ビス(4-カルボキシフェニル)-エーテル、ビス(4-カルボキシフェニル)スルホン、1,8-ビス(4-カルボキシフェノキシ)エタン、8-ナトリウムスルホイソフタル酸、8,8'-ジブロムテレフタル酸、テトラブロムテレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、アジビン酸、アセライン酸、セバシン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸などの脂肪族、脂環族ジカルボン酸あるいは

はこれらの混合物が挙げられる。

一方、ジオール成分としては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコールなどが挙げられるが、下記一般式で表わされるジオールを共重合成分に用いる場合には得られるポリエステルの難燃性は一層良好となる。



(式中、エはハロゲン原子を表わし、マはアルキリデン基、シクロアルキリデン基、アリールアルキリデン基、-B-、-BO-、-BO₂- または-O-を表わす。またヨは1～4の整数を表わす。) また、ポリエステルを製造するために用いられるオキシカルボン酸成分としては、たとえば4-オ

キシ安息香酸、4-ヒドロキシエトキシ安息香酸、オキシビバリン酸などが挙げられる。

本発明の組成物において、安定剤として少量の前記リン化合物を用いる場合にはポリエステル製造時に用いられた触媒活性に原因するポリマーの熱硬化、加水分解などの反応を有効に抑制できる。ここで用いられる触媒とは從来公知のエステル交換触媒、エステル化触媒および重結合触媒を意味し、通常、アルカリ金属、アルカリ土類金属、亜鉛、マンガン、コバルト、チタン金属化合物に対し特に有効である。この際には一般式(I)、(II)および(III)で示されるリン化合物のうち、リンの酸の形になる化合物またはフェノール性水酸基を有する化合物が好ましい。一方、遮光剤として多量に添加する場合には成形時や実際の使用時に黒斑が生じないような化合物、たとえばポリエステル主鎖と反応性を有するもの、分子量の大きいもの、金属複などが好ましい。以上に記載したように本発明のポリエステル組成物はすぐれた安定性または／および難燃性を与える高度な発明である。

また、本発明のポリエステル組成物に通常用いられる添加剤、たとえば公知のリン化合物、有機アミン、有機カルボン酸アミドなどのいわゆるエーテル結合の抑制剤、酸化チタン、カーボンブラックなどの顔料、安定剤、可塑剤、触電剤などを用いることとは本発明の趣旨からはずれるものではない。

以下、実施例をあげて本発明を具体的に説明する。なお、実施例中、部とあるのは重量部を、ペーセントとあるのは重量ペーセントを意味し、固有粘度はフェノール-1,1,2,2-テトラクロルエタン混合溶媒(重量比3:2)中3.0gで測定した値より求めたものである。難燃性は、ポリエステル重合体を常法により試験延伸して得た糸をメリヤス繩とし、その1グラムを長さ1.0mに巻き、径1.0mmの針金コイル中に挿入する。次にそのコイルを60°の角度に保持し、下端から点火し、火源を遠ざけて消火した場合は再び点火を繰返し、全試料を燃焼しつくすのに要する点火回数を求めたもので、3個の試料についての平均値で

表わしてある。

また、ポリマーの色調は0.8m×4mのポリマーのペレットを直径40mm、高さ50mmのセルに充填し、日本電色工業製の色差計101Dを用いて測定したト値で表わした。

実施例1～4

500部のジメチルテレフタレート、360部のエチレングリコール、ジメチルテレフタレートに対し0.03%の酢酸亜鉛および0.03%の三酸化アンチモンからなる混合物を180～230℃で120分間加熱し、エステル交換反応を行つた。ついで前記(I)、(II)、(III)で示したリン化合物を、反応系にポリマーに対しリン原子として100ppmとなる量を添加し、系の温度を40分間で275℃に、系の圧力を徐々に減じて40分後に0.1mmHgとし、この条件下で更に重合反応を続けた。得られたポリマーについて張膜粘度、融点、色調および加水分解安定性を測定した。その結果を第1表に記載する。

比較例 1

実施例 1 でリン化合物を添加しなかつた以外は同様にしてエスチル交換、重結合を行いポリマーを得た。得られたポリマーについて粘度粘度、融点、色調および加水分解安定性を測定した。その結果を第 1 表に併記する。

第 1 表

実施例	リン化合物	重合時間 (分)	粘度粘度	融点 (°)	色調 b 値	加水分解 安定性 (%BB)
1	b	57	0.61	262.0	5	0.07
2	c	45	0.60	261.5	4	0.06
3	d	49	0.60	262.0	5	0.10
4	e	47	0.61	262.5	3	0.09
比較例1	—	58	0.64	261.0	5	0.28

なお、ポリマーの加水分解安定性は 1.0 ml の内径 8 mm のガラス製アンプルに 8.0 メッシュ以下に粉砕した試料 0.250 g および蒸留水 1.0 ml を入れて封管し、これを 120 °C の油浴中に 2.0 時間浸漬した後の試料の切断結合率 (%BB) で表わした。なお、%BB は次式により算出した。

$$\%BB = \frac{M_0 - M_1}{M_0 \times 100} \times 100$$

(式中、 M_0 は試験前の試料の分子量、 M_1 は試験後の試料の分子量であり、分子量は次のワルドの式を使って粘度粘度より求めた。)

$$[\eta] = 1.7 \times 10^{-4} \eta_{inh}$$

η_{inh} : 平均分子量を表わす。

第 1 表より明らかのように、本発明ポリエステル組成物は色調も良く、加水分解に対して安定であることがわかる。

実施例 2 ～ 6

500 部のジメチルテレフタレート、360 部のエチレングリコール、ジメチルテレフタレートに対し 0.04 % の 脂肪マンガンおよび 0.02 % の二酸化ゲルマニウムからなる混合物を 180 ～ 250 ℃ で 180 分間加熱しエスチル交換反応を行つた。ついで反応系に前記 (a) および (b) で示したリン化合物をポリマーに対しリン原子として 120 ppm となる量を添加し系の温度を 40 分間で 275 ℃ に、系の圧力を徐々に減じて 40 分後に 0.1 mmHg とし、この

条件下で更に重合反応を続けた。得られたポリマーについて粘度粘度、融点、色調および熱酸化安定性を測定した。結果を第 2 表に記載する。

比較例 2

実施例 2 でリン化合物を添加しなかつた以外は同様にしてエスチル交換、重結合を行いポリマーを得た。得られたポリマーについて粘度粘度、融点、色調および熱酸化安定性を測定した。その結果を第 2 表に併記する。

第 2 表

実施例	リン化合物	重合時間 (分)	粘度粘度	融点 (°)	色調 b 値	熱酸化 安定性 (%BB)
5	b	58	0.61	261.5	5	0.08
6	c	50	0.62	261.7	4	0.15
比較例 2	—	50	0.65	260.5	6	> 1.0

なお、ポリマーの熱酸化安定性は、ポリマーを粉砕して 8.0 メッシュ以下の粉末にし、その 500 部を内径 8 mm、長さ 100 mm の試験管にとり、水分の侵入を防ぐため上部に微粒シリカゲルを入れた乾燥管をつけて 3 mmHg 減圧下、70 ℃ にて 1.0 時

間乾燥後、800 ℃ のシリコーンオイル浴中に浸漬して 180 分間酸化分解を行い切断結合率 %BB で表わす。切断結合率 %BB は加水分解安定性測定時と同様にして算出した。

実施例 7 ～ 10

脂肪マンガンと二酸化ゲルマニウムを触媒とし、リン酸トリメチルを安定剤として得られた粘度粘度 0.65 のポリエチレンテレフタレートと前記 (a)、(b)、(c) で示した各種リン化合物とを混合し、常法に従つてノズル温度 280 ℃ のエクストルーダー型纺糸機を用いて溶融纺糸した。得られたフィラメントを 9.0 ℓ のホントプレート上で 4.5 倍に延伸して約 7.5 デニール / 2.4 フィラメントの延伸糸とし、その延伸糸の難燃性を測定した。その結果を第 3 表に記載する。

比較例 3、4

実施例 7 でリン化合物としてリン酸トリフエニルを用い、およびリン化合物を添加しなかつた以外はそれぞれ実施例 7 と同様に纺糸したが、リン酸トリフエニルを用いた場合はゲル化が著しく延

伸できなかつた。

特開昭53-56250 (6)

第 3 表

実施例	リン化合物 種類	リン化合物 添加量(%) (リンとして)	延伸系 粘度	難燃性	紡糸延伸性
7	o	0.30	0.52	4.5	良好
8	x	0.25	0.49	4.5	良好
9	九	0.30	0.57	4.5	良好
10	x	0.40	0.64	5.5	良好
比較例 5	リン酸 トリフェニル	0.50	測定不能	測定不能	ゲル化物生成
〃 6	—	0	0.01	1	良好

1字訂正

第 3 表より明らかに本発明ポリエスチル
組成物は、紡糸延伸性および難燃性ともに優れて
いることがわかる。

特許出願人 東洋紡績株式会社

BEST AVAILABLE COPY

特許法第17条の2による補正の掲載
昭和41年特許願第132042号(特開昭
42-56040号 昭和40年4月22日
発行公開特許公報57-510号掲載)につ
いては特許法第17条の2による補正があったので
下記の通り掲載する。

手続補正書(特許法第17条の2)

昭和 35 年 2 月 14 日

特許庁長官 川原能雄 殿

1. 事件の表示

昭和 51 年特許第 138048 号

五 発明の名称

ポリエステル組成物

4. 换正をする看

事件との関係 特許出願人

大阪市北区堂島浜二丁目1番9号

(316) 東洋紡織株式会社

代表者 字 野 收

4. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」との関係および「発明の詳細な説明」の関係。

5. 指正の内容

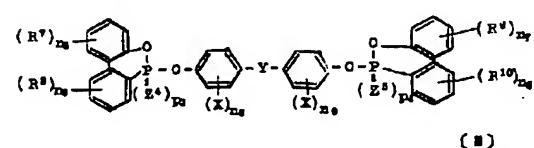
(1) 明細書第1～2頁等請求の範囲を別紙の
とおり全文訂正する。

— 2 —

紙 製

特許請求の範囲

下記一般式〔I〕、〔II〕および〔III〕で示されるるリン化合物より選ばれた2種以上のリン化合物をポリエステルに配合してなるポリエステル組成物。



(式中、R' は水素原子、炭素原子数 1 ~ 18 の
炭化水素またはアルカリ金属原子、R" は水

卷之三

- 8 -

BEST AVAILABLE COPY

昭 55 5.20 発行

素原子、炭素原子数 1 ~ 18 の炭化水素基、
R²、R³ および R⁶ ~ R¹⁰ は同じかまたは異なる
基であつて、それぞれハロゲン原子、炭素原子
数 1 ~ 10 の炭化水素基、Z¹ ~ Z⁶ は酸素原子
またはイオウ原子である。また X はハロゲン原
子を表わし、Y はアルキリデン基、シクロアル
キリデン基、アリールアルキリデン基、-S-、
-SO-、-SO₂- または -O- を表わす。また R₁ ~
R₄ はそれぞれ 0 または 1、R₅ ~ R₆ はそれぞれ 0
~ 6 の整数を表わす。)

- 2 -

REST AVAILABLE COPY